



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0031232
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 16일
Date of Application MAY 16, 2003

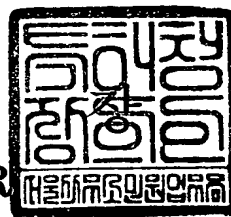
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 12 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.16
【발명의 명칭】	저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법
【발명의 영문명칭】	Reduction method of catalysts using non-thermal plasma
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	김영철
【대리인코드】	9-1998-000040-3
【포괄위임등록번호】	2001-021022-3
【대리인】	
【성명】	김순영
【대리인코드】	9-1998-000131-1
【포괄위임등록번호】	2001-021026-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송형근
【성명의 영문표기】	SONG,Hyung Keun
【주민등록번호】	470825-1046324
【우편번호】	135-100
【주소】	서울특별시 강남구 청담동 134-18 삼익아파트 1동 1105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이화웅
【성명의 영문표기】	LEE,Hwaung
【주민등록번호】	660522-1005118
【우편번호】	120-100
【주소】	서울특별시 서대문구 홍은동 186-1 미성아파트 1동 1209호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최재욱
【성명의 영문표기】 CHOI, Jae-Wook
【주민등록번호】 720306-1155018
【우편번호】 406-763
【주소】 인천광역시 연수구 연수2동 우성2차아파트 214동 1709호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 양기석
【성명의 영문표기】 YANG, Gi-Seok
【주민등록번호】 551217-1009323
【우편번호】 139-206
【주소】 서울특별시 노원구 상계6동 주공아파트 314동 1006호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김승수
【성명의 영문표기】 KIM, Seung-Soo
【주민등록번호】 700310-1892811
【우편번호】 240-010
【주소】 강원도 동해시 천곡동 주공5차 아파트 504동 1503호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 나병기
【성명의 영문표기】 NA, Byung-Ki
【주민등록번호】 580828-1042113
【우편번호】 361-786
【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 수곡2동 산남주공아파트 107동 407호
【국적】 KR

【공지예외적용대상증명서류의 내용】

【공개형태】 학술단체 서면발표
【공개일자】 2003.04.26
【심사청구】 청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김영철 (인) 대리인
 김순영 (인)

【수수료】

【기본출원료】 17 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 4 항 237,000 원

【합계】 266,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 133,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류[추후제출]_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법은, 금속 화합물을 포함하는 촉매를 저온 플라즈마 상태에서 수소 함유 기체와 접촉시키는 것에 의해 환원시키는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 있어서, 상기 저온 플라즈마는 유전체 장벽 방전에 의하여 발생하는 것임을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 있어서, 상기 환원 방법은 금속의 종류에 따라 다르게 요구되는 플라즈마 에너지를 전압 조절을 통한 전력의 크기로 조절하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 있어서, 상기 환원 방법은 기존의 가열에 의한 기상수소 환원 방법, 전기화학적 환원 방법, 또는 유기 또는 무기 환원제의 첨가에 의한 환원 방법과 병행하여 실시하는 것을 특징으로 한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

저온 플라즈마, 금속 촉매, 금속 산화물, 산화, 수소, 환원

【명세서】

【발명의 명칭】

저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법{Reduction method of catalysts using non-thermal plasma}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 금속 촉매를 환원함에 있어서, 시간경과에 따른 수소 소모량을 보여주는 도면이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> 본 발명은 금속 촉매를 환원하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존의 가열에 의한 환원 방법 대신에 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원함으로써, 고온 조건을 만들어 주기 위한 별도의 발열 장치가 필요 없고, 환원 반응 시간을 단축시킬 수 있어 경제적이고, 효과적인 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 관한 것이다.

<3> 현재 화학반응에 사용하고 있는 촉매 중 대부분은 금속을 담체에 입힌 금속 촉매이다. 이들 금속 촉매는 금속염을 전구체로 하여 용매에 전구체를 용해시키고, 이를 여러 방법에 의해 비금속 담체에 입히는 과정을 거쳐 제조된다. 이 촉매는 전구체에 들어있는 염의 성분을 제거하고, 순수한 금속을 얻기 위하여 산소분위기에서 고온의 가열을 통한 산화과정을 거치게 된다. 이 산화과정을 거친 촉매는 담체 위에 금속이 금속 산화물의 형태로 담지된 형태가 되는데, 이것이 일반적으로 통용되는 금속 촉매의 형태이다.

- <4> 그러나, 이를 실제 반응에 이용하기 위해서는 순수 금속, 즉 금속의 산화수가 0인 금속이 촉매의 표면에 위치해야 하므로, 일반적으로 환원 과정을 거치게 된다. 이러한 촉매의 환원 과정은 화학반응에 촉매를 이용하기 위한 매우 중요한 과정으로서 촉매가 촉매로서의 활성을 가지도록 만들어 주게 된다.
- <5> 촉매의 환원 방법으로 몇 가지 방법이 공지되어 있는데, 예를 들어 기상 수소에 의한 환원 방법, 전기화학적 환원 방법(WO 97/24184), 또는 유기 또는 무기 환원제의 첨가(대한민국 특허 제150114호, 대한민국 특허 제2002-094086호)를 통한 환원 방법 등이 있다.
- <6> 가장 일반적인 환원 방법은 고온의 로에서 수소 기체를 흘리면서 환원 반응을 수행하는 방법이며, 이 때 환원을 요하는 금속의 종류에 따라 250~900℃ 정도의 열을 필요로 한다.
- <7> 그러나, 이러한 고온 조건에서의 환원 방법은, 화학반응에 이용되는 반응기가 가열이 어려운 구조로 되어있거나, 추가의 가열이 힘든 상태의 위치에 있는 경우, 촉매의 환원이 곤란한 문제점이 있다.
- <8> 따라서, 고온의 온도조건을 필요로 하지 않으면서도, 환원 반응이 용이하게 이루어지는 새로운 촉매 환원 방법의 개발이 요구된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <9> 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기존의 가열에 의한 환원 방법 대신에 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원함으로써, 고온 조건을 만들어 주기 위한 별도의 발열 장치가 필요 없고, 환원 반응 시간을 단축시킬 수 있어 경제적이고, 효과적인 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<10> 또한, 본 발명은 촉매의 환원시 이용한 저온 플라즈마 반응기를 그대로 활용할 수 있어 촉매의 환원 및 환원된 촉매를 이용한 반응이 연속적으로 이루어질 수 있는, 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법은, 금속 화합물을 포함하는 촉매를 저온 플라즈마 상태에서 수소 함유 기체와 접촉시키는 것에 의해 환원시키는 것을 특징으로 한다.

<12> 본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 있어서, 상기 저온 플라즈마는 유전체 장벽 방전에 의하여 발생하는 것임을 특징으로 한다.

<13> 본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 있어서, 상기 환원 방법은 금속의 종류에 따라 다르게 요구되는 플라즈마 에너지를 전압 조절을 통한 전력의 크기로 조절하는 것을 특징으로 한다.

<14> 본 발명에 의한 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법에 있어서, 상기 환원 방법은 기존의 가열에 의한 기상수소 환원 방법, 전기화학적 환원 방법, 또는 유기 또는 무기 환원제의 첨가에 의한 환원 방법과 병행하여 실시하는 것을 특징으로 한다.

<15> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<16> 담지 금속 촉매는 침전법, 함침법 등의 방법으로 주로 만들어지는데, 상기 방법에 의해 담지체 위에 금속 전구체의 용액이 고르게 입혀진다. 이렇게 제조된 촉매는 순수 금속 성분을 남게 하기 위하여 산화 및 환원과정을 거치게 되는데, 금속 산화물 자체가 촉매역할을 하는 경우에는 산화과정만 거치기도 한다.

- <17> 산화과정은 산소 및 공기 분위기에서 고온을 유지하여 금속 전구체에 함유된 불순물들을 제거하고 촉매 표면을 순수한 금속 산화물로 만들어 주는 과정이다. 이 과정까지 끝난 촉매는 그 상태로 보관 및 유통이 되고, 실제 사용하기 직전에 환원과정을 거치게 된다.
- <18> 환원은 표면이 금속 산화물인 촉매를 순수 금속으로 치환해주기 위한 과정으로써, 금속 촉매를 활성화하는 과정이다. 환원 공정에서는 수소를 이용하는데, 고온에서 수소를 흘려주게 되면, 표면의 금속 산화물에 붙어있던 산소가 수소와 반응하여 물을 형성하고, 그 결과 순수한 금속이 남게 된다. 금속 촉매의 환원시 요구되는 온도 조건은 금속의 종류에 따라 달라지는데, 보통 온도조절환원(TPR, Temperature Programmed Reduction) 실험을 거쳐 해당 금속에 맞는 환원 온도를 결정하게 된다.
- <19> 본 발명에서는 이와 같은 고온에 의한 열에너지 대신에, 플라즈마 에너지를 이용하여 금속 촉매를 환원한다.
- <20> 플라즈마 상태는 고체, 액체, 기체 이외의 물질의 제 4의 상태라고 불리워진다. 이러한 플라즈마는, 분자, 원자, 이온(바닥상태 또는 여기된 상태의), 전자, 양자들로 이루어지며, 전체적으로 준중성으로 알려진, 전기적 중성상태에 있다.
- <21> 플라즈마는 고온 플라즈마(평형플라즈마)와 저온 플라즈마(비평형플라즈마)로 분류되며, 고온 플라즈마는 1000℃ 이상의 고온을 유도하는 플라즈마로서 아크 용접등의 분야에서 사용된다.
- <22> 본 발명에서 사용한 저온 플라즈마는 이온화 정도가 낮은 비교적 상온에 가까운 플라즈마로서, 특수한 방전시스템을 이용하여 플라즈마의 온도는 낮지만(상온~1,000K), 전자의 온도를 10,000 K ~ 100,000 K로 높게 유지시킴으로써, 구현이 가능하다. 저온 플라즈마의 종류로는

유전체 장벽 방전(Dielectric Barrier Discharge, DBD), 코로나 방전(corona discharge), 마이크로웨이브 방전(microwave discharge), 아크 방전(arc discharge) 등이 있다.

- <23> 코로나 방전은 가장 간단히 구현할 수 있으나, 에너지 밀도가 낮아 극히 제한적인 용도로 사용된다. 코로나 방전을 이용하여 촉매를 환원시킬 경우에는 약간의 추가열을 공급해 주어야 하는 경우가 있다.
- <24> 마이크로웨이브 방전은 비교적 높은 에너지와 고온의 열을 얻을 수 있으나, 장치비가 비싸고, 운전비도 상대적으로 비싸다.
- <25> 유전체 장벽 방전은 유전체로 전극간을 차폐한 구조의 반응기로 방전시키는 기술로서, 유전체의 전하축적(charge build-up)현상을 이용하여 교류전원에 의해 인가되는 전압 효율을 극대화시켜서 균일한 글로우(glow) 방전을 얻는다. 이 기술은 기존의 진공플라즈마에 비해 반응활성종(radical)의 농도가 100~1000배 이상 높으며, 온도가 상온~150℃로 낮다.
- <26> 유전체 장벽 방전 발생기의 대표적인 예로 유리나 세라믹의 유전체를 사이에 두고 내외 양측에 스테인레스 등의 금속 전극을 동심상으로 배치한 동축방식의 발생기가 있다(대한민국 공개특허공보 2001-0005441, 대한민국 공개특허공보 2000-0030121, 대한민국 공개특허공보 1999-0031892, 대한민국 공개특허공보 1998-081118). 일반적으로 이용되고 있는 유전체 장벽 방전 발생기의 또 다른 예로서 접촉형 발생기가 있다. 이 발생기는 유리등의 유전체 외부에 금속의 박막을 입히거나 금속판을 밀착시키고, 유전체관 내부에 코일상의 금속선을 내경에 꼭 맞게 끼워 넣은 형태로서 유전체를 사이에 두고 양전극이 접촉하고 있는 형태로 제작된다(대한민국 공개특허공보 2001-0015789, 대한민국 공개특허공보 2000-0061577, 대한민국 공개특허공보 2000-0058938, 대한민국 공개특허공보 2000-0058453, 대한민국 공개특허공보 1999-0068473, 대한민국 공개특허공보 2000-0046786).

- <27> 본 발명에서는 모든 형태의 저온 플라즈마가 사용 가능하나, 유전체를 이용한 유전체 장벽 방전이 가장 적합하다.
- <28> 한편, 기존의 가열에 의한 환원 방법으로 촉매를 환원시키는 경우 금속의 종류마다 환원 온도가 다른데, 본 발명에서는 플라즈마 발생시 전압을 조절하여 소모 전력을 조절함으로써 이를 제어한다.
- <29> 일반적인 촉매 제조 방법을 초기함침법을 예로 들어 설명하면, 다음과 같다.
- <30> 먼저 담체의 세공부피(cc/g)에 해당하는 양만큼의 증류수에 금속염을 녹인 후, 금속염 수용액을 한 방울씩 담체의 세공부피(cc/g)에 해당하는 양만큼 떨어뜨리면서 담체 입자의 내부까지 잘 스며들도록 저어준다. 그 후, 오븐에서 120℃ 이상의 온도로 일정시간 동안 유지시켜 수분을 제거한다. 산소분위기에서 400℃ 이상의 온도로 촉매를 소성시킨다.
- <31> 본 발명에서는 이렇게 제조된 촉매를 플라즈마 반응기 내부에 넣고, 수소를 질소에 대하여 부피비로 5% 내지 30%로 혼합하여 유전체 장벽 방전 반응기로 흘려 주면서 플라즈마를 발생시켜 촉매를 환원시킨다.
- <32> 본 발명에서 플라즈마를 발생시키기 위하여 사용되는 전력은 기존의 가열 방법으로 환원시키는 경우 40 내지 85% 수준으로 기존의 방법보다 경제적이다. 본 발명에서 플라즈마를 발생시키기 위한 전력은 플라즈마를 발생시킬 수 있는 정도의 전원이라면 어느 것이나 사용 가능하지만, 에너지 효율 및 경제성을 고려할 때, 고주파 교류, 고주파 펄스 발생기가 적합하며, 특히 고주파 양극 DC 펄스 발생기가 가장 효율적이다.
- <33> 플라즈마 상태에서 일정시간이 경과되면, 반응기 내부에서 촉매의 환원이 완료된다. 촉매가 환원된 후, 다시 공기와 접촉하게 되면 일부이긴 하지만 촉매 표면이 약간 산화되어 촉매

활성을 잃게되므로, 촉매를 환원시킨 후에는 가급적 촉매를 공기 중에 노출시키지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 환원시킨 촉매에 바로 반응물 질을 통과시켜 플라즈마 화학반응을 유도하는 것이 더욱 효과적이다.

<34> 본 발명의 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법은 소요되는 환원 반응 시간을 단축시킬 수 있다. 다시 말해서, 기존의 가열 방법을 이용하는 경우 반응기를 가열하는데 시간이 필요하고, 환원 반응 개시후 고온에서 2시간 이상의 시간을 필요로 하였다. 그러나, 본 발명의 방법을 이용할 경우 반응기를 가열하는 시간이 전혀 필요 없으며, 바로 환원과정이 시작되고, 한시간 이내에 촉매 대부분의 환원이 끝나기 때문에 훨씬 신속하게 촉매를 환원시킬 수 있다.

<35> 이하, 실시예를 들어 본 발명의 구성 및 발명효과를 보다 상세하게 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 설명하나, 본 발명의 내용이 여기에 한정되지는 않는다.

<36> <실시예 1>

<37> $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 전구체로 하는 알루미나를 담체로 하여 초기함침법을 이용하여 제조한 1wt% Pt/ γ (gamma)- Al_2O_3 촉매를 내용적 10cc의 실린더-와이어(cylinder-wire)형 유전체 장벽 방전 반응기 하단에 1g으로 채우고, 수소와 질소를 1:4의 부피비로 혼합하여 유전체 장벽 방전 반응기로 흘려주면서 저온 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마에 의해 활성화된 수소분자가 알루미나에 담지된 금속 산화물 촉매 표면의 산소원자와 결합하여 물을 형성하면서 환원 반응이 진행된다.

<38> 도 1은 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 금속(백금 및 코발트) 촉매를 환원할 때, 시간경과에 따른 수소 소모량을 보여주는 도면이다. 도 1에서 보는 바와 같이, 반응 초기

에 수소가 급격히 소모되었으며, 40분 이내에 백금 촉매의 환원이 거의 완료되는 것을 확인할 수 있다.

<39> 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 환원된 촉매의 반응성을 확인하기 위하여 메탄전환 반응을 실시하였다.

<40> 표 1은 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 초기함침법으로 제조하여 산소분위기 하에서 400℃와 500℃의 온도로 소성한 후, 400℃의 온도에서 수소 및 질소 기체를 반응기에 흘려주면서 환원한 촉매(비교예 1)와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매(실시예 1)를 이용하여 유전체 장벽 방전 반응기에서 플라즈마를 이용한 메탄전환 반응을 수행한 후, 반응 전환율과 생성물의 선택도를 비교한 결과이다. 이 때 반응물인 메탄의 유량은 30ml/min로 하였고, 플라즈마 환원 시 사용한 전압은 3kV였다. 반응 전환율은 소모된 메탄량과 도입된 메탄량의 비이고, 선택도는 생성된 생성물의 양과 전환된 메탄량의 비이다.

<41> 【표 1】

		1wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃			
		400℃에서 2시간 환원후 반응실험		플라즈마 환원후 반응실험	
		400℃ 소성	500℃ 소성	400℃ 소성	500℃ 소성
메탄 전환율 [%]		30.62	25.94	36.41	33.25
선택도 [%]	C ₂ H ₂	-	0.87	0.51	0.48
	C ₂ H ₄	0.31	1.53	1.25	1.23
	C ₂ H ₆	30.87	39.95	36.96	37.62
	C ₃ H ₆	0.14	0.80	1.59	2.39
	C ₃ H ₈	15.23	13.68	16.01	15.86
	C ₄ H ₁₀	11.21	7.27	8.29	8.28

<42> 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원한 경우 메탄의 반응 전환율이 조금씩 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 반응 생성물의 선택도는 고온에서 환원한 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매를 비교했을 때 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있다.

<43> 하기 표 2는 400℃의 온도에서 수소 및 질소 기체를 반응기에 흘려주면서 환원한 백금 촉매(비교예)와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 백금 촉매(실시예)를 플라즈마 반응이 아닌 일반적인 가열 반응에 적용하여 실험한 결과이다. 이 때 반응온도는 전기로를 이용하여 650℃를 유지하였다.

<44> 【표 2】

		1wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , 400℃소정	
		400℃에서 2시간 환원 후 650℃에서 반응실험	플라즈마 환원 후 650℃에서 반응실험
메탄 전환율 [%]		32.48	31.40
선택도 [%]	C ₂ H ₂	-	-
	C ₂ H ₄	0.89	0.42
	C ₂ H ₆	1.25	0.44
	C ₃ H ₆	0.08	0.02
	C ₃ H ₈	0.05	0.01
	C ₄ H ₁₀	0.91	1.16

<45> 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 가열에 의해 환원된 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원된 촉매는 거의 유사한 반응 전환율을 보였으며, 이로부터 촉매가 저온 플라즈마에 의해 훌륭히 환원되었음을 확인할 수 있었다.

<46> 상기 표 1 및 표 2의 결과로부터 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매는 플라즈마 반응뿐만 아니라, 일반적인 반응에도 동일하게 적용가능함을 확인할 수 있다.

<47> 본 발명의 저온 플라즈마를 이용한 환원에서 환원은 플라즈마 발생과 동시에 개시되며 두시간 동안 환원시켰는데, 이때 사용된 전력은 64W로써, 2시간동안 공급한 에너지로 환산하면 468kJ에 해당한다. 반면, 가열방법으로 환원시키는 경우에는 일단 반응기를 400℃ 또는 500℃ 까지 히터를 이용하여 가열하고, 이때부터 기체를 흘리면서 2시간동안 환원반응시키는데, 이때 사용한 전력은 환원과정 동안만 고려한 경우 400℃에서 환원시 455kJ, 500℃에서 환원시 584kJ이다. 그러나, 환원 반응의 개시 전에 400℃ 또는 500℃까지 가열하는데 소요되는 에너지 까지 고려한다면, 400℃에서 환원시 775kJ, 500℃에서 환원시 1042kJ의 에너지를 공급한 것이 된다. 즉, 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원한 경우, 400℃에서 환원한 경우의 62%, 500℃에서 환원한 경우의 45%에 해당하는 에너지만 소모되었다.

<48> <실시예 2>

<49> $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 전구체로 하고 알루미나를 담체로 하여 초기함침법을 이용하여 제조한 5wt% Co/ γ - Al_2O_3 촉매를 내용적 10cc의 실린더-와이어형 유전체 장벽 방전 반응기 하단에 1g으로 채우고, 수소와 질소를 1:4의 부피비로 혼합하여 유전체 장벽 방전 반응기로 흘려주면서 저온 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마에 의해 활성화된 수소분자가 알루미나에 담지된 금속 산화물 촉매 표면의 산소원자와 결합하여 물을 형성하면서 환원 반응이 진행된다.

<50> 도 1은 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 금속(백금 및 코발트) 촉매를 환원할 때, 시간경과에 따른 수소 소모량을 보여주는 도면이다. 도 1에서 보는 바와 같이, 반응 초기에 수소가 급격히 소모되었으며, 60분 이내에 코발트 촉매의 환원이 거의 완료되는 것을 확인할 수 있다.

<51> 본 실시예에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 환원된 코발트 촉매의 반응성을 확인하기 위하여 메탄전환 반응을 실시하였다.

<52> 표 3은 5wt% Co/ γ -Al₂O₃ 촉매를 초기함침법으로 제조하여 산소분위기 하에서 400℃와 500℃의 온도로 소성한 후, 5wt% Co/ γ -Al₂O₃ 촉매에 대해 400℃의 온도에서 환원한 촉매(비교예 2)와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매(실시예 2)를 이용하여 유전체 장벽 방전 반응기에서 플라즈마를 이용한 메탄전환 반응을 수행한 후 반응 전환율과 생성물의 선택도를 비교한 결과이다. 이 때 반응물인 메탄의 유량은 30ml/min로 하였고, 플라즈마 환원시 사용한 전압은 3.3kV였다.

<53> 【표 3】

		5wt% Co/ γ -Al ₂ O ₃			
		400℃에서 2시간 환원후 반응실험		플라즈마 환원후 반응실험	
		400℃ 소성	500℃ 소성	400℃ 소성	500℃ 소성
메탄 전환율 [%]		38.78	38.69	36.69	31.52
선택도 [%]	C ₂ H ₂	0.88	3.19	0.58	1.53
	C ₂ H ₄	2.46	2.29	2.02	1.99
	C ₂ H ₆	21.31	20.01	28.30	25.69
	C ₃ H ₆	1.07	1.35	0.84	1.31
	C ₃ H ₈	10.23	9.03	16.58	13.51
	C ₄ H ₁₀	5.32	5.40	7.21	5.32

<54> 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 가열에 의해 환원된 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원된 촉매의 반응 전환율은 거의 유사하였으며, 500℃에서 소성한 실시예 2의 촉매의 반응 전환율이 약간 감소하긴 하였으나, 고온에서 환원한 촉매보다 에탄과 프로판에 대한 선택도는 더 향상된 것을 확인할 수 있다.

<55> 한편, 저온 플라즈마를 이용하여 2시간동안 코발트 촉매를 환원시키는데 사용된 전력은 101W로써, 에너지로 환산하면 634kJ에 해당한다. 반면, 가열방법으로 촉매를 환원시키는 경우에는 환원 반응 개시전에 반응기의 온도를 400℃ 또는 500℃까지 가열하는데 드는 에너지까지

고려하여 400℃에서 환원시 775kJ, 500℃에서 환원시 1042kJ의 에너지가 사용되었다. 즉, 본 발명에 따라 저온 플라즈마를 이용하여 코발트 촉매를 환원한 경우 400℃에서 환원한 경우의 82%, 500℃에서 환원한 경우의 61%에 해당하는 에너지만 소모되었다.

<56> 이상의 결과로부터, 금속의 종류의 관계없이 본 발명의 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법을 이용하여 금속 촉매를 효율하게 환원할 수 있음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<57> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법은 기존의 가열에 의한 환원 방법 대신에 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원함으로써, 고온 조건을 만들어 주기 위한 별도의 발열 장치가 필요 없고, 환원 반응 시간을 단축시켜 경제적이다.

<58> 기존의 촉매 환원 방법은 대략 400℃ 이상의 온도로 가열해 주어야 하기 때문에 환원시 에너지 소모가 많으나, 본 발명에 의할 경우 촉매 환원에 소요되는 에너지를 절약할 수 있다.

<59> 또한, 본 발명을 이용하여 촉매를 환원하는 경우, 촉매의 환원 효율이 우수하여 기존의 가열을 통한 환원 방법과 동일하거나, 오히려 월등한 반응성을 보인다.

<60> 본 발명의 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법은 촉매의 환원시 이용한 저온 플라즈마 반응기를 그대로 활용할 수 있어 촉매의 환원 및 환원된 촉매를 이용한 반응이 연속적으로 이루어질 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명에 따라 환원된 촉매는 일반적인 기존의 화학반응기에도 응용 가능하다.

<61> 또한, 본 발명은 기존의 환원 방법과 병행하여 사용할 수 있으며, 그 결과 환원 반응시 반응 조건에 대한 선택의 폭을 한층 넓힐 수 있다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

금속 화합물을 포함하는 촉매를 저온 플라즈마 상태에서 수소 함유 기체와 접촉시키는 것에 의해 환원시키는 것을 특징으로 하는 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 저온 플라즈마는 유전체 장벽 방전에 의하여 발생하는 것임을 특징으로 하는 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 환원 방법은 금속의 종류에 따라 다르게 요구되는 플라즈마 에너지를 전압 조절을 통한 전력의 크기로 조절하는 것을 특징으로 하는 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법.

【청구항 4】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 환원 방법은 기존의 가열에 의한 기상수소 환원 방법, 전기화학적 환원 방법, 또는 유기 또는 무기 환원제의 첨가에 의한 환원 방법과 병행하여 실시하는 것을 특징으로 하는 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법.

【도면】

【도 1】

